

ZUR FRAGE DER EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNG DER ROTATIONSDEPOLARISATION DER FLUORESZENZ VON LÖSUNGEN

Von L. GÁTI¹ und L. SZALAY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1958)

Es wird eine experimentelle Nachprüfung der PERRIN—LEWSCHINSchen Geraden in einem weiten Zähigkeitsbereich bei Fluoreszeinlösungen, mittels eines vereinfachten Korrektionsverfahrens hinsichtlich der Sekundärlumineszenz, durchgeführt. Aus der gefundenen Linearität kann man auf die Viskositätsunabhängigkeit der Abklingzeit und auf mehrere Eigenschaften der Molekeln folgern.

§ 1. Die bekannte PERRIN—LEWSCHINSche Formel gibt die Abhängigkeit des Polarisationsgrades p von der absoluten Temperatur T , der Zähigkeit η , der Abklingzeit τ und dem Volum v des Farbstoffmolekels bei organischen Farbstofflösungen wie folgt an:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau; \quad (1)$$

dabei sind: k die Boltzmannsche Konstante, $p_0 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} p$ [1]. Die experimentellen Untersuchungen mehrerer Forscher haben keine befriedigende Übereinstimmung mit dieser Formel — besonders im Gebiet der kleineren Zähigkeiten — aufgewiesen [2]—[6]. Die Abweichung von der Geraden $1/p = f(T/\eta)$ bei kleineren Werten von η konnte weder mit der angenommenen η -Abhängigkeit von v und τ [2], [5], [6], [7], noch mit einer auf die Annahme ellipsoidförmiger Molekeln gegründeten Theorie [8] oder mit der angenommenen Abweichung der Abklingung vom exponentiellen Charakter gedeutet werden.

Die Abnahme des gemessenen Polarisationsgrades wegen der Sekundärfluoreszenz wurde früher bei der experimentellen Prüfung der Formel (1) nicht in Betracht gezogen. Neulich veröffentlichte Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Sekundärlumineszenz auf die unmittelbar gemessenen Werte des Polarisationsgrades — gerade im Falle kleinerer Polarisationsgrade — eine bedeutende Wirkung ausüben kann [9]. Unsere Versuche und Rechnungen haben nun gezeigt, daß sich die erwähnte Abweichung von der Linearität durch die Berücksichtigung der Sekundärlumineszenz quantitativ erklären läßt.

Die Kurve 1 in Fig. 1 stellt die Versuchsergebnisse dar. Bei den Messungen — die auf ein experimentell noch nicht erreichtes T/η -Gebiet

¹ Früher: GARGYA

erstreckt wurden — wurde T konstant gehalten und deshalb ist die erhebliche Abweichung der Kurve von der an ihr linkes Ende anschließenden Geraden ausschließlich durch die Verminderung von η verursacht. Kurve 2 gibt die unter Berücksichtigung der Sekundärlumineszenz erhaltene Korrektur an. Wie man aus Kurve 2 leicht sieht, fallen die korrigierten Punkte mit einer ausgezeichneten Genauigkeit auf eine Gerade, die aber mit der aus den unmittelbar gemessenen Punkten gebildeten Geraden nicht zusammenfällt. Diese Abweich-

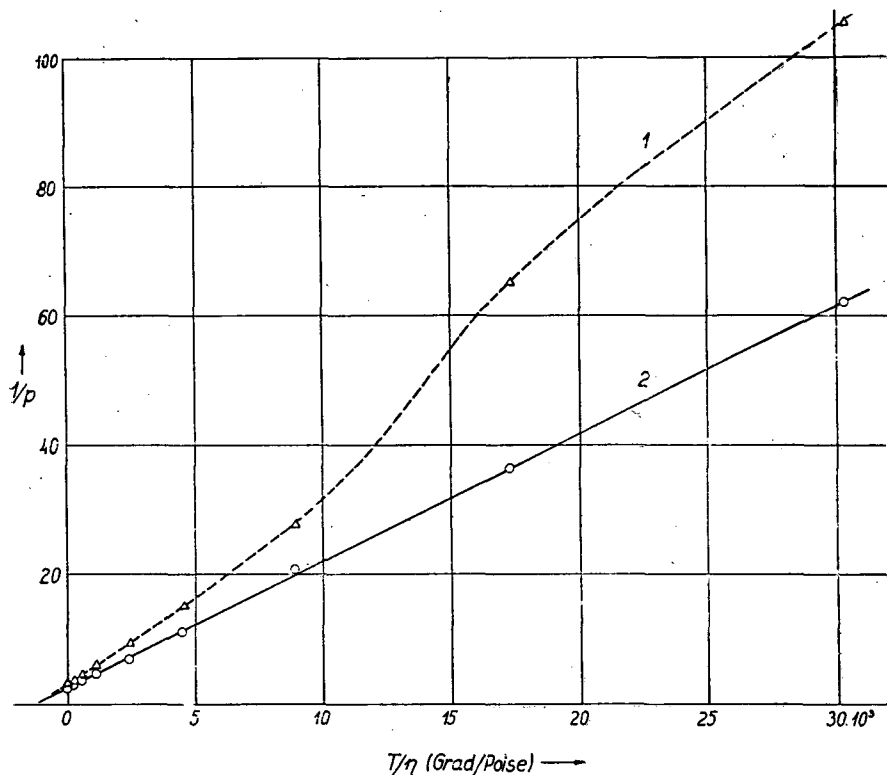


Fig. 1. Die Darstellung der Beziehung $1/p = f(T/\eta)$. Kurve 1 gibt die experimentell, unter Anwendung einer Schichtdicke von 1 cm gemessenen Ergebnisse an; Kurve 2 stellt die mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz korrigierten Meßwerte dar

ung der zwei Geraden und auch die Abweichung der experimentell erhaltenen Werte von der Linearität lassen sich auf die wichtige Rolle der Sekundärlumineszenz zurückführen.

§ 2. Die Korrektur für Sekundärlumineszenz wurde bei kleineren Polarisationsgraden (bis etwa 9%) nach der exakteren Korrektionsformel (21) in [9] durchgeführt. Bei größeren Polarisationsgraden (bis etwa 40%), bei denen die Anwendung der ziemlich komplizierten exakten Formel — infolge der guten Meßbarkeit des Polarisationsgrades auch im Falle von kleineren Schichtdicken — nicht nötig ist, wurden die Meßergebnisse im Wesentlichen

nach der Näherungsformel (25) in [9] korrigiert. Für ein bequemes Korrekturnverfahren wurde diese Formel vereinfacht.

Formel (25) in [9] lautet:

$$p' = p \left\{ 1 - \frac{3}{8(3-p)} \left[(4-5p+2p^2)(\overline{\gamma \text{Ei}(-m\gamma)} - \overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)}) + \frac{3}{4}(8-9p+2p^2)\overline{\gamma} \right] \right\}, \quad (2)$$

wobei p' bzw. p der gemessene bzw. der wahre Polarisationsgrad, $\gamma = lk_{\lambda'}$ (l : Schichtdicke, $k_{\lambda'}$: Absorptionskoeffizient), $m = R/l$ (R : Radius der erregten kreisförmigen Fläche) sind. Wie man aus [9] ersieht, ist eine mühsame Ausmessung einer Reihe von physikalischen Größen auch bei der Anwendung dieser Näherungsformel nötig. Es schien von Interesse zu sein, die Gleichung (2) umzuformen, damit ein bequemes Korrekturnverfahren ermöglicht wird.

Nach einer Reihenentwicklung erhält man:

$$\overline{\gamma \text{Ei}(-m\gamma)} - \overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)} = l(\log R \overline{k_{\lambda'}} - R \overline{k_{\lambda'}^2} + \dots) - l \log l \overline{k_{\lambda'}} + l^2 \overline{k_{\lambda'}^2} - \dots,$$

woraus mit Einführung der Bezeichnungen

$$P_1^* = \frac{3}{8(3-p)}(4-5p+2p^2), P_2^* = \frac{3}{4} \frac{3}{8(3-p)}(8-9p+2p^2)$$

und unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von l (wie auch bei der Herleitung der Ausgangsformel) folgt

$$p' = p + lp(-P_1^* \log R \overline{k_{\lambda'}} - P_2^* \overline{k_{\lambda'}^2}) + l \log l (p P_1^* \overline{k_{\lambda'}}).$$

Mit Rücksicht auf die Unabhängigkeit der Größen p , R , $k_{\lambda'}$ von l , ist es möglich, drei Gleichungen, mit gleichen Koeffizienten, für p' aufzustellen:

$$p'_1 = p + l_1 f_1(p, \overline{k_{\lambda'}}, R) + l_1 \log l_1 f_2(p, \overline{k_{\lambda'}}),$$

$$p'_2 = p + l_2 f_1(p, \overline{k_{\lambda'}}, R) + l_2 \log l_2 f_2(p, \overline{k_{\lambda'}}),$$

$$p'_3 = p + l_3 f_1(p, \overline{k_{\lambda'}}, R) + l_3 \log l_3 f_2(p, \overline{k_{\lambda'}}),$$

wobei p'_i die bei den Schichtdicken l_i gemessenen Polarisationsgrade bedeuten ($i=1, 2, 3$). Aus diesem Gleichungssystem erhält man

$$p = \frac{p'_1 l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + p'_2 l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + p'_3 l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}{l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}. \quad (3)$$

Das Korrekturnverfahren selbst besteht nun darin, daß man die Schichtdicken l_1 , l_2 , l_3 und die zugehörigen Polarisationsgrade p'_1 , p'_2 , p'_3 mißt und den wahren Polarisationsgrad p aus Gl. (3) berechnet.

Auch die exakte Korrekturnformel (21) in [9] haben wir in eine hinsichtlich der Messungen zugänglichere Beziehung, die aber hier nicht angegeben wird, umgeformt. Die Berechnungen der wahren Polarisationsgrade

können aber auch mit dieser Beziehung nicht wesentlich vereinfacht werden, nur wird mit ihrer Hilfe die Bestimmung der absoluten Ausbeute mittels Polarisationsmessungen, die bei derselben Lösung mit zwei Schichtdicken durchgeführt werden, umgegangen.

§ 3. Die Messungen wurden mit einer früher beschriebenen Polarisationsmeßeinrichtung durchgeführt [10]. Glycerinisch-wässrige Fluoreszeinlösungen der Farbstoffkonzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l wurden mit einem Glycerin-gehalt von 0,0—94,4 Volumenprozenten und mit einer NaOH-Gehalt von 3 Gewichtsprozenten untersucht. Die Meßtemperatur von 30°C wurde mit Hilfe eines Höpplerschen Ultrathermostates konstant gehalten. Alle in [9] und [10] gegebenen Meßbedingungen (bezüglich des Wertes R/l , der Schichtdicke, der gekreuzten Filter, der Parallelität des Lichtbündels, usw.) wurden streng eingehalten. Als erregende Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 1000), aus deren Licht ein Interferenzfilter SIF 436 ein schmales Band um $436 \text{ m}\mu$ aussonderte. Der relative Fehler $\Delta p/p$ blieb bei $p > 9\%$ im allgemeinen unter 1% und bei kleineren p -Werten unter $2\text{--}5\%$.

§ 4. Wie man aus den obigen Ergebnissen sieht, spielt die Sekundärlumineszenz bei der experimentellen Untersuchung der Rotationsdepolarisation eine wichtige Rolle. Mit der Berücksichtigung der Sekundärlumineszenz wird die Gültigkeit der PERRIN-LEWSCHINSCHEN Formel bei konstanter Temperatur in einem weiten Zähigkeitsbereich — im Gegensatz zu den bisherigen experimentellen Ergebnissen — streng erfüllt, woraus man, wenigstens im Falle von Fluoreszein, auf die Viskositätsunabhängigkeit von τ/v (und unter Mitbeziehung der experimentell mehrmals gefundenen Viskositätsunabhängigkeit von v , auch auf die von τ) folgern kann. Im untersuchten Fall scheint also die Annahme der Ellipsoidgestalt der Molekeln und der Abweichung von dem exponentiellen Charakter der Abklingung nicht nötig zu sein, was auch mit den experimentellen Ergebnissen mehrerer Verfasser in Einklang ist.

* * *

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Лёвшин, В. Л.: Труды ФИАН 1, 19 (1938); J. Phys. USSR 1, 265 (1939); Perrin, F.: Acta Phys. Polonica 5, 335 (1936).
- [2] Perrin, F.: J. Physique Rad. 7, 390 (1926).
- [3] Lewschin, W. L.: Z. Phys. 32, 307 (1925).
- [4] Mitra, S. M.: Z. Phys. 97, 138 (1935).
- [5] Севченко, А. Н.: Труды ГОИ 14, 65 (1941).
- [6] Ravilious, C. F., R. T. Farrar, S. H. Liebson: J. Opt. Soc. Amer. 44, 238 (1954).
- [7] Tawde, N. R., N. Ramanathan: Proc. Phys. Soc. B, 65, 33 (1952).
- [8] Perrin, F.: J. Physique Rad. 5, 497 (1934); 7, 1 (1936).
- [9] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [10] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).